

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da viabilidade de aplicação de soluções micelares na recuperação avançada de petróleo de rocha calcárea

AUTORES:

Priscilla Cibelle Oliveira de Souza Firmino¹, Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso Avelino Dantas Neto³, Ana Paula Justino Soares⁴, Eduardo Lins de Barros Neto³

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

ESTUDO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DE SOLUÇÕES MICELARES NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO DE ROCHA CALCÁREA

1. Abstract

In the process of oil production, many methods for better extraction were developed with the goal of obtaining a more efficient production, since a significant part of oil is retained in the pores of rocks. One of this methods it is the chemical method (use of surfactants), in which a chemical reaction occurs between the injected fluid and reservoir fluids. The use of micellar systems such as advanced recovery method is quite relevant since the use of these systems increases the efficiency crude oil removed when compared to conventional extractions. A predominant factor in the economic success of the use of micellar system in advanced recovery is directly related to the reduction of losses of surfactant adsorption and both factors as the type of surfactant, rock wettability and that it can directly influence this process. The wettability of carbonate rocks is driven by its surface chemical properties regarding the stability of the water film between the oil phase and the rock surface. Out proved that the sea water is an excellent injection fluid to increase oil recovery in these rocks. With the addition of the micellar solutions is expected to improve the spontaneous imbibition of sea water at low permeable lime and moisture values (Standnes and Austad, 2000). Thus, we intend to study the feasibility of application of cationic surfactant micellar solutions in different salt concentrations in the rock coming from Touros/ RN then evaluating the behavior of these solutions in the adsorption process and increasing the wettability of limestone.

2. Introdução

No processo de produção de petróleo, métodos de extração foram desenvolvidos com o objetivo de se obter uma produção mais eficiente uma vez que parte significativa de petróleo fica retido na rocha. Um destes métodos de produção trata-se do Método químico (utilização de tensoativos), no qual ocorre uma interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório.

A utilização de sistemas micelares como método de recuperação avançada é bastante relevante uma vez que com a utilização desses sistemas aumenta-se a eficiência de recuperação de petróleo retirado quando comparado à extrações convencionais. Um fator predominante no sucesso econômico do emprego de sistema micelares em recuperação avançada está diretamente relacionado a redução de perdas do tensoativo por adsorção e para tanto fatores como o tipo de tensoativo, rocha e molhabilidade podem influenciar diretamente neste processo. A adsorção é um parâmetro bastante sensível a ser observado, uma vez que as perdas causadas durante este processo implicam diretamente em mudanças na molhabilidade e, por conseguinte na interação entre os fluidos de reservatório e o fluido que será injetado. E por fim acaba por diminuir a eficiência da recuperação (Souza, 2013).

A molhabilidade das rochas carbonáticas é guiada pelas propriedades químicas de sua superfície em relação à estabilidade da película de água entre a fase oleosa e a superfície da rocha.

Fora comprovado que a água do mar é um excelente fluido de injeção para aumentar a recuperação de óleo nessas rochas. Com a adição das soluções micelares espera-se melhorar a embebição espontânea da água do mar em baixos valores de cal permeável e de umidade (Standnes e Austad, 2000). Com isso, pretende-se estudar a viabilidade da aplicação de soluções micelares de tensoativo catiônico em diferentes concentrações salinas na rocha oriunda de Touros/RN avaliando assim o comportamento destas soluções no processo de adsorção e no aumento da molhabilidade da rocha calcária.

3. Metodologia

Foram realizados procedimentos para caracterização das soluções micelares a partir do estudo de suas propriedades, como a análise de tensão superficial, a c.m.c., massa específica, temperatura de Krafft. Por fim, estudou-se o processo de adsorção das soluções à rocha e a análise de ângulo de contato.

Na construção deste estudo utilizou-se as seguintes substâncias, com seus respectivos fabricantes e grau de pureza: NaCl 99% (Vetec), KCl 99% (Cromato), tensoativo catiônico Brometo de Hexacetil Trimetilamônio – C16TAB (Êxodo científica), H₂O destilada, petróleo de Ubarana/ RN e rocha calcária da formação jandaíra (Touros/RN). As soluções micelares – SM – utilizadas neste trabalho eram constituída do tensoativo C16TAB em soluções salinas de em KCl 2% e NaCl nas concentrações de 1,0M; 1,5M e 2,0M.

3.1. Análise da tensão superficial

A análise de tensão superficial foi realizada no tensiômetro (Sensadyne – Inst. – Div.). Cada solução a 4% de tensoativo, em massa, era titulada com a solução salina da qual era formada. Eram adicionadas pequenas quantidades da solução salina a solução micelar e então se anotava o valor de tensão apresentado e o volume adicionado, para posterior cálculo de concentração. A diluição era realizada até que o valor de tensão apresentado fosse o mesmo que o valor tabelado para a água na temperatura ambiente, 71,9 dina/cm.

3.2. Determinação da Concentração Micelar Crítica (c.m.c.)

Com os dados obtidos na adição de volume da solução salina diluinte, foi calculada a concentração em cada ponto de adição. Com estes dados de concentração e de tensão, obtidos no procedimento experimental, foram determinados os valores da c.m.c. para cada mistura do C16TAB e da solução salina.

3.3. Determinação da Temperatura de Krafft

As soluções micelares foram resfriadas até -12°C e submetidas a agitação e aquecimento gradual. Com o auxílio de um termômetro verificava-se a temperatura exata em que a solução deixava de ser turva e adquiria o caráter límpido. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

3.4. Determinação da massa específica

Pequenas alíquotas das soluções eram retiradas com auxílio de uma seringa e então injetadas em no densímetro digital Anton Paar DMA4500N que após aproximadamente 30 segundos fornecia os valores de massa específica para cada uma das soluções. Para esta medida utilizou-se soluções com a concentração do tensoativo na c.m.c.

3.5. Ensaio de Adsorção

Foram preparadas soluções micelares de C16TAB a 2%. Destas soluções retirava-se uma alíquota de 2g e se adicionava 98g da respectiva solução salina. A esta segunda solução nomeava-se C0, ou seja, a concentração inicial na qual seriam diluídas. Com estas soluções diluídas, construía-se uma curva de calibração através das medidas de concentração do C16TAB em função da absorbância no comprimento de onda máximo. Estas análises foram realizadas utilizando o espectrofotômetro de UV-Visible, Cary – E da Varian.

De posse da curva de calibração, para obtenção dos valores de adsorção, submetia-se 2,0 g de calcário a 4,0 g de soluções padrão (razão 1:2) em erlenmeyers de 100 mL que seguiam para agitação por 24 horas e 240, 120, 60, 30, 15 e 5 minutos. Após o tempo esperado, a solução em contato com a rocha era separada desta por meio de centrifugação. Retirava-se uma alíquota de 0,1 g desta solução resultante e diluída-se em 10g da solução padrão inicial, com exceção da solução com KCl, que era de 6,9g. Estas novas soluções seguem para o espectrofotômetro, onde é feita a leitura da absorbância. A metodologia de determinação da quantidade de tensoativo adsorvido consiste no cálculo da diferença de concentrações inicial e final do tensoativo na solução em que está em contato com o a rocha.

3.6. Determinação do ângulo de contato

Preparou-se pastilhas com rocha calcárea da formação Jandaira (Touros/RN) em uma granulometria de 350 Mesh. As pastilhas eram embebidas no petróleo de Ubarana/RN, e colocadas na estufa a 50° C por 48 horas. Após esta etapa, as pastilhas eram lavadas com tolueno e n-heptano, respectivamente. Depois de secas, eram imersas nas soluções micelares do tensoativo a 2%, em massa, e na c.m.c. por 30 minutos. Em seguida, as pastilhas secavam em temperatura ambiente por cerca de 24 horas. Com as pastilhas secas, realizava-se as medidas de ângulo de contato. Com o auxílio do computador, os dados das medidas dos ângulos eram coletados. A análise de ângulo de contato foi realizada no tensiômetro Kruss K100C.

4. Resultados e Discussão

4.1. Determinação da temperatura de Krafft

O ponto de Krafft foi determinado através da média destas temperaturas de acordo com metodologia descrita. A Tabela 1 apresenta os valores de temperatura obtidos em cada medida para as soluções estudadas.

Tabela 1: Valores da temperatura de Krafft para diferentes sistemas.

Solução	Concentração	Temperatura de Krafft (°C)
C16TAB+ ADT	0,004	12,33
	0,010	13,00
	0,050	17,33
C16TAB+KCl 2%	0,002	2,00
	0,010	3,00
	0,100	7,00
C16TAB+NaCl 1,0M	0,002	-7,33
	0,010	-5,67
	0,100	2,33
C16TAB+NaCl 2,0M	0,002	1,67
	0,010	2,00
	0,100	5,00

Conforme os dados apresentados, a maior temperatura constatada foi de 17° C para o tensoativo em água. Este resultado satisfaz as expectativas, pois garante que o tensoativo utilizado estará totalmente solúvel a temperatura de reservatório e acima da temperatura que ocorre formação de micelas.

4.2. Análise da tensão superficial e obtenção da concentração micelar crítica

Inicialmente, determinou-se a concentração micelar crítica para o tensoativo nas diferentes soluções a 23°C. Obtendo-se os valores de c.m.c. apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores da c.m.c. para diferentes soluções.

Solução	c.m.c. (Mol.L-1)
C16TAB + H ₂ O	0,00378
C16TAB + KCl 2%	0,00137
C16TAB + NaCl 1,0 M	0,00157
C16TAB + NaCl 1,5 M	0,00239
C16TAB + NaCl 2,0 M	0,00341

A análise da tensão superficial do tensoativo C16TAB em soluções salinas possibilitou observar que, quando comparadas a c.m.c. do tensoativo em água, a c.m.c. do tensoativo em soluções

salinas decresce de maneira considerável com o aumento da concentração do eletrólito em solução. Isso ocorre, pois em se tratando de um tensoativo iônico, o CTAB16, quando na presença de eletrólitos, sofre interações entre os eletrólitos e seus grupos polares (hidrofílicos), o que favorece a formação de micelas

4.3. Determinação da massa específica

Os valores de massa específica (ρ) obtidos para as soluções micelares na c.m.c. encontram-se apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de massa específica para soluções micelares do tensoativo C16TAB na c.m.c.

Solução	ρ (g/cm ³)
C16TAB + ADT	0,99682
C16TAB + KCl 2%	1,00950
C16TAB + NaCl 1,0	1,03720
C16TAB + NaCl 1,5	1,05360
C16TAB + NaCl 2,0	1,07483

Observando os resultados apontados na Tabela 3, constatou-se que os valores de massa específica das soluções micelares de C16TAB aumentam com o aumento da concentração do eletrólito o que evidencia um rompimento parcial das bolhas, causado pela interação entre tensoativo e eletrólito.

4.4. Estudo de Adsorção

Através dos dados de absorvância obtidos e os de concentração calculados, foi possível montar a curva de calibração para as soluções micelares. Com a absorvância encontrada e a curva de calibração, através do cálculo inverso, é possível então conhecer a concentração de tensoativo que não foi adsorvido pela rocha. Por fim, utilizando a Equação 1 determinou-se a quantidade de tensoativo adsorvido.

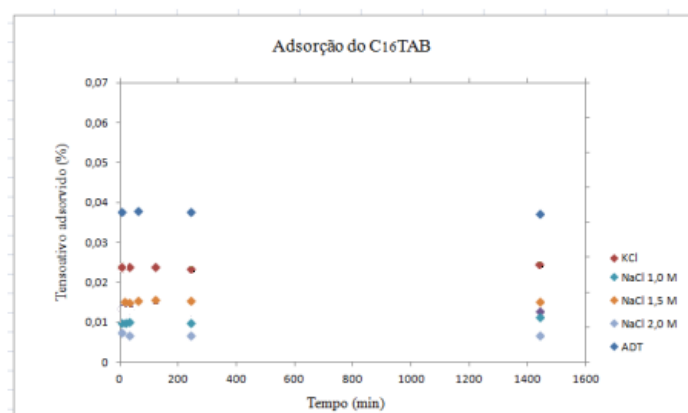
$$q \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{(C_{ti} - C_{tf}) \times m_i}{m_{adsorvente}} \quad (1)$$

q = quantidade de tensoativo adsorvido por unidade de grama de sólido (mg/g); C_{ti} = concentração de tensoativo inicial (mg/g); C_{tf} = concentração de tensoativo após contato com a rocha (mg/g); m_i = massa inicial da solução (g).

Pode-se observar na Figura 1 que a quantidade de tensoativo adsorvido aumenta com a diminuição da concentração do sal. O tensoativo é mais adsorvido em baixas concentrações de eletrólitos. Sendo assim, o baixo índice de adsorção do tensoativo frente à presença de eletrólitos fez

com que os sistemas de NaCl de 1,0, 1,5 e 2,0 se classificassem neste estudo como os melhores para serem trabalhados com o tensoativo C16TAB.

Figura 1. Cinética da adsorção comparativa entre todas as soluções do C16TAB, na rocha calcário em função do tempo de contato.



4.5. Determinação do ângulo de contato

Os dados obtidos nas medidas de ângulo de contato foram separados pela concentração do tensoativo, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de ângulo de contato em rocha calcária para diferentes soluções do tensoativo na c.m.c. e a 2%

Amostra	c.m.c.		2% do tensoativo	
	Instante inicial	Imagem	Instante inicial	Imagem
ADT	60,0°		28,1°	
KCl 2%	88,8°		20,3°	
NaCl 1,0M	64,3°		26,9°	
NaCl 1,5M	52,2°		28,8°	
NaCl 2,0M	86,0°		26,1°	

Comparando-se os resultados obtidos nas diferentes concentrações do tensoativo (c.m.c. e 2%), nota-se que houve um maior efeito na diminuição do ângulo de contato quando utilizou-se a solução de tensoativo a 2% e não a concentração deste na c.m.c. Este fato ocorre pois o efeito do tensoativo frente suas propriedades é mais intensificado quando há uma quantidade maior de micelas formadas. Para as soluções avaliadas, a maior c.m.c. foi 0,00378 mol/L que é bastante inferior a concentração de 2% de C16TAB utilizados. Com isso, utilizando 2% do tensoativo há um maior

número de micelas formadas do que na c.m.c. o que leva a uma diminuição na tensão superficial da rocha devido a quantidade de tensoativo e consequentemente uma acentuada diminuição do ângulo de contato melhorando a molhabilidade da rocha calcária à água. Com relação à concentração de eletrólitos, foi possível perceber que estes apresentaram baixos valores de ângulo de contato, o que permite concluir que os eletrólitos estudados facilitam a interação do tensoativo com a rocha o que então proporciona a molhabilidade da rocha em relação à água.

5. Conclusões

De acordo com os procedimentos experimentais realizados foi possível observar as propriedades das soluções micelares com o tensoativo C16TAB concluindo que o tensoativo teve sua c.m.c. diminuída com o aumento da concentração de eletrólito. Para a massa específica, houve um aumento com a concentração do tensoativo o que evidenciou um rompimento parcial das bolhas, conforme esperado.

Com relação à adsorção, pode-se concluir que o tensoativo é menos adsorvido quando na presença de uma concentração maior de eletrólito. Comparando-se todos os estudos realizados, pode-se então concluir que o melhor sistema a se utilizar na recuperação avançada de petróleo é o C16TAB 2% na presença de NaCl 1,0 M. Por fim, para a molhabilidade, a redução no ângulo de contato para a concentração de 2% e a baixa adsorção do tensoativo implicaram diretamente em tornar este sistema o mais favorável a ser aplicado na recuperação avançada de petróleo, pois ao melhorar a molhabilidade da rocha com relação a água, favorece significativamente a saída de óleo.

6. Agradecimentos

A Deus, primeiramente; ao Laboratório de Tecnologia de tensoativos – LTT; ao Núcleo de Processamento em Petróleo e Gás – NUPEG; ao PRH ANP-14e ao CNPq.

7. Referências Bibliográficas

BABADAGLI, Y.; BOLUK, Y. Oil recovery performances of surfactant solutions by capillary imbibitions. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 282, p. 162-175, 2005.

CURBELO, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

IGLAUER, S., WU, Y., SHULER, P., TANG, Y., WILLIAM A. GODDARD III, New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 71, p. 23–29, 2010.

STANDNES, D. C. E AUSTAD, T. Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.28(3), p. 123-143, 2000.